PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-085397

(43) Date of publication of application: 30.03,2001

(51)Int.CI.

H01L 21/3065 C23C 18/16 C25D 7/12 7/36 H01L 21/288 H01L 21/312

(21)Application number: 11-257927

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing:

10.09.1999

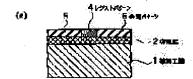
(72)Inventor: SATO YASUHIKO

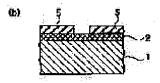
(54) FORMATION OF PATTERN

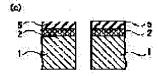
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a metal mask pattern having a high resistance to etching by using a wet method.

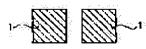
SOLUTION: A conductive organic compound is applied by a wet method onto a processed film 1 to form a conductive film 2. A resist film is formed on the conductive film 2 and then is exposed to light and developed to form a resist pattern 4. With the conductive film functioning as an electrode, an electrolytic plating process is made to conduct. Metal is deposited on a part of the conductive film 2 which is not covered by the resist pattern, forming a metallic pattern 5. Thereby, a negative pattern of the resist pattern 4 can be transferred even to the metal, which has high selectivity with respect to the resist and cannot be processed easily.







(d)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2001—85397

(P2001-85397A)

(43)公開日 平成13年3月30日(2001.3.30)

(51)Int.Cl. '	識別記号		FΙ			テーマコート・	(参考)
H01L 21/3065			H01L 21/302		N 2HO	96	
C23C 18/16	•		C23C 18/16		B 4K0	22	
C25D 7/12			C25D 7/12		4Ķ0	24	
G03F 7/36	r	G03F 7/36 4M104					
H01L 21/288			H01L 21/288 E			04	
		審査請求	未請求 請求項の数13	ΟL	(全17頁)	最終頁に	続く

(21)出願番号

特願平11-257927

(22)出願口

平成11年9月10日(1999.9.10)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 佐藤 康彦

神奈川県横浜市磯子市新杉田8番地 株式

会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100083806

弁理士 三好 秀和 (外7名)

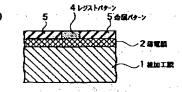
最終頁に続く

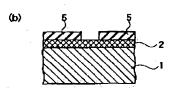
(54)【発明の名称】バターン形成方法

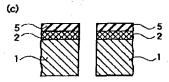
(57)【要約】

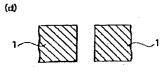
【課題】 高エッチング耐性を有する金属のマスクパターンを湿式方法で形成する。

【解決手段】 被加工膜1上に導電性有機化合物を湿式方法で塗布し導電膜2を形成する。導電膜2上にレジスト膜を成膜し、露光と現像を施しレジストパターン4を形成する。導電膜2を電極として機能させ電解メッキ処理を行う。レジストパターンに被覆されていない領域の導電膜2に金属が堆積し金属パターン5が形成できる。このことにより、レジストに対して高選択比を有し加工しにくい金属でもレジストパターン4のネガパターンを転写することができる。









【特許請求の範囲】

【請求項1】 被加工膜の上に絶縁膜のパターンを形成 する工程と、

前記絶縁膜パターン間に選択的に金属パターンを形成す る工程と、

前記金属パターンをマスクに前記被加工膜にエッチング する工程を具備することを特徴とするパターン形成方 法。

【請求項2】 前記金属パターンを形成する工程が、メ ッキ工程を含むことを特徴とする請求項1記載のパター 10 ン形成方法。

【請求項3】 前記絶縁膜がレジスト膜であることを特 徴とする請求項1又は請求項2に記載のパターン形成方 法。

【請求項4】 被加工膜の上に導電膜を形成する工程 と、

前記導電膜の上にレジスト膜を形成する工程と、 前記レジスト膜に対してパターン露光を行ってレジスト パターンを形成する工程と、

積させて金属パターンを形成する工程と、

前記金属パターンをエッチングマスクとして用いて前記 被加工膜をドライエッチングする工程とを具備すること を特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】 前記導電膜が導電性化合物からなること を特徴とする請求項4記載のパターン形成方法。

【請求項6】 前記導電膜を形成する工程が、

前記被加工膜の上に還元性化合物からなる薄膜を形成す る工程と、

無電解メッキにて前記導電膜を堆積する工程とを具備す 30 ることを特徴とする請求頃4記載のパターン形成方法。

【請求項7】 被加工膜を導体化処理する工程と、 前記被加工膜の上に絶縁膜のパターンを形成する工程 と、

無電解メッキによって前記絶縁膜パターン間に選択的に 金属パターンを形成する工程と、

前記金属パターンをマスクにして前記被加工膜にエッチ ングする工程を具備することを特徴とするパターン形成 方法。

【請求項8】 被加工膜を導体化処理する工程と、 前記被加工膜の上にレジスト膜を形成する工程と、 前記レジスト膜に対してパターン露光を行ってレジスト

パターンを形成する工程と、 前記レジストパターン間に金属を無電解メッキ処理して

堆積させて金属パターンを形成する工程と、

前記金属パターンをエッチングマスクとして用いて前記 被加工膜をドライエッチングする工程とを具備すること を特徴とするパターン形成方法。

【請求項9】 前記導体化処理の工程が、前記被加工膜 の上に導電膜を形成する工程を具備することを特徴とす 50 る請求項7又は請求項8に記載のパターン形成方法。

【請求項10】 前記導電膜が導電性化合物からなるこ とを特徴とする請求項9記載のバターン形成方法。

【請求項11】 前記導体化処理の工程が、前記被加工 膜の上の前記レジストバターン間に導電材料を埋め込む 工程を具備することことを特徴とする請求項9記載のパ ターン形成方法。

【請求項12】 前記埋め込む工程が、前記被加工膜上 に還元性化合物からなる薄膜を形成する工程と、前記薄 膜上に無電解メッキにて前記導電材料を堆積する工程と を含むことを特徴とする請求項11記載のパターン形成 方法。

【請求項13】 前記ドライエッチングする工程の後 に、前記被加工膜上に付着した金属粒子を除去する洗浄 工程を具備することを特徴とする請求項4又は請求項8 に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は半導体装置や液晶バ 前記レジストパターン間に金属を電解メッキ処理して堆 20 ネル等の表示装置の製造方法に使用されるパターン形成 方法に係わり、特に微細加工に適したパターンの形成方 法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】半導体素子等の製造方法においては、シ リコンウェーハ等の上に複数の物質を堆積し、所望のパ ターンにパターニングする工程を多く含んでいる。被加 工膜のパターニングは以下のように行われる。まず、一 般にレジストと呼ばれる感光性物質をウェーハ上の被加 工膜上に堆積しレジスト膜を形成し、このレジスト膜の 所定の部分に露光を施す。次に、レジスト膜の露光部あ るいは未露光部を現像処理により除去してレジストパタ ーンを形成する。そして、このレジストパターンをエッ チングマスクとして被加工膜をドライエッチングする。

【0003】露光工程において、LSI等の半導体素子 の微細化に伴い、露光光源は、短波長化し、スループッ トの観点からKrFエキシマレーザ、ArFエキシマレ ーザなどの紫外光が用いられている。しかし、LSIの 微細化の進行は早く、必要な解像度が光源の波長以下に なり、露光量裕度やフォーカス裕度などの露光プロセス 40 裕度が不足してきている。

【0004】これらの不足を補うにはレジストの膜厚を 薄くして解像性を向上させることが有効である。しか し、被加工膜のエッチングに耐えるために必要なレジス ト膜厚を確保できなくなってしまうという問題が生じ る。この問題を解決するために、被加工膜上にエッチン グ耐性があるマスク材として金属膜を形成し、この金属 膜上にレジストパターンを形成し、このレジストパター ンを金属膜に転写し、金属膜に転写されたパターンを被 加工膜に再度転写するプロセスの検討がなされている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】上記のように従来技術では、金属膜のエッチング耐性が高いことが、被加工膜のエッチングの際には有効に作用するが、レジストパターンを金属膜に転写する際には、レジストパターンの削れ量が増大して結局レジストの膜厚を薄くできていないなどの、金属膜を加工することが困難であるという問題が考えられる。さらに、金属膜の成膜にはCVD法やスパッター法などの成膜方法が用いられるが、真空系を必要とするためプロセスコストがかかるという問題も考えられる。

【0006】本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、レジスト膜の薄膜化が可能で、微細加工に適したプロセスコストの低いパターンの形成方法を提供する事にある。

[0007]

【課題を解決するための手段】すなわち、上記目的を達成するために本発明のパターン形成方法においては、被加工膜の上に絶縁膜のパターンを形成する工程と、この絶縁膜パターン間に選択的に金属パターンを形成する工程と、この金属パターンをマスクに被加工膜にエッチン 20 グする工程を具備することを特徴とする。このことにより、被加工膜上に、絶縁膜のパターンに被覆されていない領域を金属を選択的に堆積させているので、絶縁膜の膜厚によらずメタルのエッチングマスクの形成が可能になり、メタルをエッチングマスクとして被加工膜をドライエッチングすることができる。

【0008】また、本発明において、金属パターンを形成する工程が、メッキ工程を含むことにより効果的である。このことにより、エッチング耐性を有する金属をメッキ処理で絶縁膜の間に埋め込むことができ、エッチング耐性を有する金属のパターンを形成することができる。また、湿式方法で金属パターンが得られるのでプロセスコストがかからない。

【0009】また、本発明において、絶縁膜がレジスト膜であることにより一層効果的である。このことにより、パターンの形成がホトリソグラフィ法で容易に形成でき、さらにメッキ工程において必要とされる絶縁性と耐酸性を確保することができる。レジスト膜の膜厚を薄くできるのでパターンの解像度を上げることができる。

【0010】また、本発明において、エッチング工程が、金属バターンをエッチングマスクとして用いて被加工膜をドライエッチングする工程を含むことにより効果的である。このことにより、異方性良く被加工膜を加工することが可能になる。

【0011】また、本発明において、金属パターンの厚さが絶縁膜の膜厚以下であることにより効果的である。 このことにより、余分な金属パターンを削る工程が不要 になりプロセスの簡易化が可能になる。

【0012】更に、本発明においては、被加工膜の上に 導電膜を形成する工程と、この導電膜の上にレジスト膜 50 を形成する工程と、このレジスト膜に対してパターン露 光を行ってレジストパターンを形成する工程と、このレ ジストパターン間に金属を電解メッキ処理して堆積させ て金属パターンを形成する工程と、この金属パターンを エッチングマスクとして用いて被加工膜をドライエッチ ングする工程とを具備することによっても上記と同様の 効果を得ることができる。さらに、メッキ処理として、 電解メッキ処理が可能になる。

【0013】そして、本発明において、導電膜が導電性 10 化合物からなることで、導電膜が湿式方法で形成可能に なり一層効果的である。また、導電膜を形成する工程 が、被加工膜の上に還元性化合物からなる薄膜を形成する工程と、無電解メッキにて導電膜を堆積する工程とを 具備することによっても同様の効果を得る事ができる。 さらに、還元性化合物が、主鎖にシリコンとシリコンの 結合を有することにより効果的である。このことによ り、無電解メッキの核形成が均一にできる薄膜を提供で きる。なお、この無電解メッキは電解メッキに必要な導 電膜を形成するためのもので、以下に説明する金属パタ 20 ーンを形成する無電解メッキとは異なる。

【0014】また、本発明において、被加工膜を導体化処理する工程と、この被加工膜の上に絶縁膜のパターンを形成する工程と、無電解メッキによってこの絶縁膜パターン間に選択的に金属を堆積させて金属パターンを形成する工程と、この金属パターンをマスクに被加工膜にエッチングする工程を具備することによっても同様な効果を得る事ができる。ここで、「導体化処理」とは、無電解メッキの前処理として行われ、金属を析出させたい表面の表面抵抗を下げる処理のことで、1×10¹²Ω/□以下に下げることが望ましい。このことにより、金属パターンが無電解メッキで形成可能になる。

【0015】また、本発明において、被加工膜を導体化 処理する工程と、この被加工膜の上にレジスト膜を形成 する工程と、このレジスト膜に対してバターン露光を行 ってレジストパターンを形成する工程と、このレジスト パターン間に金属を無電解メッキ処理して堆積させて金 属バターンを形成する工程と、この金属パターンをエッ チングマスクとして用いて被加工膜をドライエッチング する工程とを具備することによっても同様な効果を得る 40 事ができる。そして、導体化処理の工程が、被加工膜の 上に導電膜を形成する工程を具備していてもよいし、こ の導電膜が導電性有機化合物からなっていてもよい。こ のことにより、湿式方法で、被加工膜上を導体化でき る。また、導体化処理の工程が、被加工膜の上のレジス トパターン間に導電材料を埋め込む工程を具備してもよ く、このことにより、導電材料を埋め込まれた領域のみ に選択的に金属を析出させることが可能になる。埋め込 む工程が、被加工膜上に還元性化合物からなる薄膜を形 成する工程と、この薄膜上に無電解メッキにて導電材料 を堆積する工程とを含むことにより、上記選択性を一層

ß

顕著に発現させることができる。そして、この還元性化 合物が、主鎖にシリコンとシリコンの結合を有すること により効果的である。このことにより、無電解メッキの 核形成が均一にできる薄膜を提供できる。

【0016】また、本発明において、ドライエッチングする工程の後に、金属パターンを除去する剥離工程を具備していてもよい。このことにより、被加工膜のみのパターンを得ることができる。なお、剥離工程は、リフトオフ法で金属パターンを除去する工程を含んでいても、金属パターンを酸、或いはアルカリで溶解除去する工程 10を含んでいてもよい。

【0017】また、本発明において、ドライエッチングする工程の後に、被加工膜上に付着した金属粒子を除去する洗浄工程を具備していてもよい。このことにより、被加工膜の表面を金属汚染のない状態にすることができる。この洗浄工程は、金属粒子を酸、或いはアルカリで溶解除去する工程を含んでいてもよいし、金属粒子を液体、或いは気体で吹き飛ばして除去する工程を含んでいてもよい。

[0018]

the solution of the property of

【発明の実施の形態】次に、図面を参照して、本発明の実施の形態としてパターン形成方法を説明する。以下の図面の記載において、同一又は類似の部分には同一又は類似の符号を付している。また、図面は模式的なものであり、厚みと平面寸法との関係、各層の厚みの比率等は現実のものとは異なることに留意すべきである。

【0019】 (第1の実施の形態) 図1と図2は本発明の第1の実施の形態に係るパターン形成方法の工程を示す図である。

【0020】(イ)図1(a)に示すように、まず、被 30 加工膜1上に下層膜として導電膜2を形成する。被加工膜1としては、例えばブランクマスク材、シリコン基板、シリコン基板上に成膜がなされた配線材料、電極材料、絶縁膜等が挙げられる。導電膜2は電解メッキにおいて電極層として機能する。下層膜は成膜時に導電性を有することが好ましいが、これに限らず、成膜後に導電性を付加して全体として導電膜2を形成してもよい。導電性の付加すなわち導体化処理は、下層膜の全面に電解メッキの工程の前までに行えばよい。なお、被加工膜1が導電性を有する場合は、下層膜の形成と、導体化処理が省略できる。また、被加工膜1が導電性を持たなくても無電解メッキの工程の前までに被加工膜1の全面に直接導体化処理を行えればよく、この場合下層膜の形成が省略できる。

【0021】下層膜が導電性を有する場合の下層膜のシート抵抗は1×10¹² Ω/□以下であることが好ましく、これ以上になるとメッキ液から金属が析出しにくくなってしまう。この特性を示す下層膜には、例えば、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニレン、ピロールなどの導電性有機化合物が使用できる。導電性を持た 50

ない下層膜にはポリシランが使用できる。その理由はポリシランなどの主鎖にシリコンとシリコンの結合を含む 化合物は、還元作用があり、金属溶液と接触させること で、金属が堆積し、湿式方法で容易に下層膜を導体化す ることができる。下層膜の成膜方法は特に限定されるこ とはないが、湿式方法で塗布することが好ましく、これ らの導電性有機化合物を有機溶媒に溶解して調整した薬 液をスピンコーティング法を用いてウェハー上に塗布し た後、ホットプレートでベーキングすることによって得 ることができる。

【0022】さらに、下層膜あるいは被加工膜1が導電性を持たない場合の導体化処理としては、バラジウム、アルミニウム、タングステン等の金属を粒子や膜の状態で下層膜被加工膜等の上に堆積させシード層を形成すればよい。堆積方法としては、スパッタリング法、イオンプレーティング法、金属溶液を下層膜等の上に液盛る方法等が使用できる。

【0023】また、下層膜をパターン露光の際に反射防止膜として作用させるために、露光波長における複数屈20 折率(n, k)は1.0<n<3.0、0.1<k<1.0の範囲にあることが好ましい。下層膜の膜厚は5~1000nmの範囲が好ましく、その理由は5nm以下では塗布性が劣化し、1000nmでは下層膜の加工が困難になるためである。

【0024】(ロ)次に、図1(b)に示すように、導 電膜2上にレジスト溶液をスピンコーティング法により 塗布してレジスト膜を形成する。レジストの膜厚は露光 プロセス裕度を向上させるために薄い方が好ましく、1 000 nm以下が望ましい。また、レジストは、目的に 応じて、ポジ型またはネガ型を選択して使用することが できる。具体的には、ポジ型のレジストとしては、例え ば、ナフトキノンジアジドとノボラック樹脂とからなる レジスト (IX-700、日本合成ゴム社製)、 t-B OCで保護したポリビニルフェノール樹脂と酸発生剤と からなる化学増幅型レジスト (APEX-E、シップレ ー社製)などが挙げられる。また、ネガ型のレジストと しては、例えば、ポリビニルフェノールとメラミン樹脂 おおび光酸発生剤からなる化学増幅型レジスト(XP-89131、シップレー社製)、ポリビリルフェノール とピスアジド化合物とからなるレジスト (RD-200 0 D、日立化成社製) などが挙げられるがこれらに限定 されることはない。レジストを塗布した後、必要に応じ てプリベーキングを行う。

【0025】 (ハ) エネルギービームをレジストに対して照射してパターン露光を行う。エネルギービームとしては、例えば、電子ビーム、イオンビーム、X線、紫外光などを挙げることができる。紫外光を照射するための光源としては水銀灯、XeF (波長=351nm)、XeC1 (波長=222nm)、XeF (波長=248nm)、XeF (波長=222nm)、XeF (波長=

193nm)、F2 (波長=151nm) 等のエキシマ レーザーを挙げることができる。露光後、必要に応じて ポストエクスポージャーベーキングを行う。そして、図 1 (c) に示すように、テトラメチルアンモニウムヒド ロキシド、コリン等の有機アルカリ水溶液、水酸化ナト リウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ水溶液、キシ レン、アセトンの有機溶媒を用いて現像処理が施されレ ジストパターンが形成される。

【0026】 (二) 次に、図2 (a) に示すように、電 解メッキ処理を行い導電膜2のレジストパターンに被覆 10 されていない領域に選択的に金属を堆積させ、金属パタ ーン5を得る。メッキ液中に被加工膜1、及び陽極を設 置し、レジストパターン直下の導電膜2を陰極に設置し て電流を印加する。導電膜表面の電流密度は特に限定さ れることはないが、0.01mA/cm²~1A/cm ² が好ましい。その理由は 0.01 m A / c m² 以下で は金属の堆積速度が遅すぎてスループットが低下し、1 A/cm²以上では金属の堆積速度が速すぎて金属パタ ーン5の膜厚の制御性が劣化するからである。メッキ液 は、例えばNi、Fe、Zn、Cu、Sb、Sn、P b、Ag、Alなどの金属の硫酸塩溶液、塩化物溶液、 或いは過塩素溶液を好適に用いることができる。メッキ 処理する時間は堆積した金属の厚さがレジストパターン の膜厚以下になるように終了させることが好ましい。

【0027】 (ホ) 次に、図2 (b) に示すように、必 要に応じてレジストパターンを溶解除去する。ポジ型レ ジストの場合はエネルギービームを照射、或いは熱を加 えてレジストを分解させた後、現像処理を行うことで、 ネガ型レジストの場合は、有機溶剤に浸透させることで マスク材パターンに対してレジストパターンのみを選択 30 的に溶解除去することができる。

【0028】以上のようにして、金属のパターン5を形 成することができる。したがって、レジストに対して高 選択比で加工しにくいような高エッチング耐性を有する 金属でもレジストパターン4のネガパターンを転写する ことができることを意味する。このことは、このような 高エッチング耐性を有する金属をマスク材とする高エッ チング耐性を有するマスクパターンを形成できることを 意味する。また、湿式方法でマスク材パターンが得られ るのでプロセスコストがかからない。

【0029】(へ)次に、図2(c)に示すように、金 属パターン5をエッチングマスクとして用いて、導電膜 2、被加工膜1を順次エッチングする。レジストパター ン4を前の工程で溶解除去していない場合は、レジスト パターン4も金属パターン5をエッチングマスクとして をエッチングすれば良い。加工方法は限定されることは ないが、異方性良く加工するためにドライエッチングが 好ましい。

【0030】(ト)最後に、図2(d)に示すように、 必要に応じてマスクとして用いた金属バターンを除去す 50 モニウムヒドロキシキサイドを用いて現像処理を行って

る。除去する方法は、特に限定されることはないが、例 えば、導電膜2を溶剤で溶解除去してリフトオフして除 去する方法や、フッ素などの強酸、アンモニアなどの強 アルカリで金属パターン5を溶解除去する方法が挙げら れる。

【0031】更に、必要に応じて被加工膜1をエッチン グした後に、被加工膜1上に付着した金属を洗浄する工 程を入れてもよい。洗浄法としては、水などの液体で金 属粒子を洗い流す方法、窒素、ヘリウム、アルゴンなど の気体で金属粒子を吹き飛ばす方法、或いは、フッ素な どの強酸、アンモニアなどの強アルカリで溶解除去する 方法などを用いることができる。

【0032】以下、実施例を用いて第1の実施の形態を さらに具体的に説明する。

【0033】 (実施例1) 図3と図4は本発明の実施例 1に係るパターン形成方法の工程を示す図である。な お、この工程は、半導体装置の層間絶縁膜を被加工膜と し、これに多層配線用の接続穴(ホール)のパターンを 形成する半導体装置の製造方法に適用したものである。 20 そして、後述するすべての実施例も同様である。

【0.034】 (イ) 図3 (a) に示すように、まず、シ リコンウェーハ10上に被加工膜として、LPCVD法 を用いて膜厚900nmのシリコン酸化 (SiO2) 膜 11を形成した。

【0035】次に、導電性有機化合物として平均重量分 子量12、000のポリアニリン9.8gとスルフォン 酸0.2gをアニソール90gに溶解して導電膜溶液を 調整し、スピンコーティング法でシリコン酸化膜11上 に塗布した。ホットプレートで190℃で60秒間ベー キングを行って膜厚100nmの導電膜12を形成し た。この導電膜12のシート抵抗を測定したところ2× 10 6 Ω/□で導電性を有することが確認できた。ま た、露光波長193nmの複素屈折率を測定したとこ ろ、n=1.82, k=0.32で反射防止膜として適 する値を有していることが確認できた。

【0036】(ロ)次に、図3(b)に示すように、膜 厚200nmのレジスト膜13を形成した。レジスト溶 液は、図5(a)に示す化学構造式で表され平均重量分 子量が12,000である溶解抑止剤樹脂9.5gと、

40 図5(b)に示す化学構造式で表される酸発生剤0.5 gを乳酸エチル90gに溶解して調整した。このレジス ト溶液をスピンコーティング法を用いて電極層12上に 塗布し、ホットプレートで140℃で60秒間のプリベ ーキングを行った。

【0037】(ハ) ArFエキシマレーザー (波長19 3 nm) を光源とする露光装置を用いてパターン露光を 行い、ホットプレートで140℃で60秒間のポストエ クスポージャーベーキングを行った。そして、図3

(c) に示すように、0.21規定のテトラメチルアン

40

10 を溶解除去した場合について説明する。

直径130nmのビラーバターンを形成した。レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状ではなく導電膜12からの反射が好適に抑えられていることが確認できた

【0038】(二)次に、図6に示すようにメッキ槽1 7のメッキ液19の中にウェーハ10と銅 (Cu) 製の 板18を設置した。メッキ液19はCuSO4・5H2 0/2.5kg、硫酸/0.7kg、塩素/4gを純水 0.01m³に溶解して得たCu溶液であり、液の温度 を25℃に設定した。導電膜12を陰極に、銅製の板1 8を陽極に直流電源を接続し、導電膜表面の電流密度が 1 m A / c m² の直流電流を流した。電流を印加してメ ッキ処理を開始したところ、図4 (a) に示すように、 レジストパターン14に被覆されていない導電膜12上 にのみ銅が堆積して膜厚200nmの銅パターン15を 形成することができた。実施例1ではレジストパターン 14間に銅パターン15を埋め込んでいるので、銅パタ ーン15の形成にエッチング工程が不要で、レジストパ ターン14のネガバターン寸法と銅パターン15の寸法 は一致し、加工変換差を完全になくすことができる。 【0039】 (ホ) 次に、図4 (b) に示すように、銅 バターン15をエッチングマスクとしで用いてレジスト パタージ14、導電膜12、シリコン酸化膜1年を一括 してドライエッチングしてシリコン酸化膜11を加工し た。エッチング装置にはマグトロン型反応性イオンエッ チング装置を用い、ソースガスに四弗化炭素 (CF.、 20sccm)、酸素 (O₂、100sccm) とアル ゴン (Ar、100sccm) の混合ガスを使用し、圧 カ4.0Pa、ウェーハ温度40°C、励起電力密度1. 5W/cm²の条件でドライエッチングを行った。図4 (b) のように定義できる加工形状のテーパ角 (Θ) を 調べたところ、98°と許容量の97°以上で異方性の 高い加工形状を得ることができた。また、シリコン酸化 膜11底部のホールの直径は132nmでレジストバタ ーン14との加工変換差は2nmで許容量の5nm以下 であった。このように、レジストパターン14の寸法に 対して忠実に被加工膜であるシリコン酸化膜11を加工 することができた。銅パターン15のシリコン酸化膜1 1の加工条件でのエッチングレートを調べたところ、5 nm/分でシリコン酸化膜11のエッチングレート40 0 nm/分と比べると極めてエッチングされにくく、銅 パターン15がシリコン酸化膜11加工時のエッチング マスクとして有効に作用したため良好な加工特性が得ら

【0040】次に、剥離工程として、図4(c)に示すように、導電膜12をトルエンにて溶解除去して、銅パターン15をリフトオフ法で除去した。続いて、洗浄工程として、水洗でウェーハ基板10あるいはシリコン酸化膜11の上に付着した銅粒子を除去した。

れたと考えられる。

【0041】 (実施例2) 実施例1でレジストパターン 50 130 nmのピラー形状のレジストパターン14を得

【0042】まず、実施例1と同様にして図3の(a) 乃至(d)さらに図4(a)に示すように、銅パターン を形成した。

【0043】次に、ホットプレートを用いて150℃で300秒間ウェーハを加熱してレジストパターン14を分解した。続いて、図7に示すように、0.21規定のテトラメチルアンモニウムヒドロキシキサイドを用いて現像処理を行いレジストパターン14を除去した。

【0044】次に、図4の(b)に示すように、実施例1と同様のドライエッチング条件で導電膜12、シリコン酸化膜11を順次一括してエッチングした。加工形状のテーパ角を調べたところ、98°であり、また、シリコン酸化膜11底部のホールの直径は132nmであった。このように、実施例1と同様にレジストパターン14の寸法に対して忠実に被加工膜であるシリコン酸化膜11を加工することができた。

【0045】最後に、剥離工程は、図4(c)に示すように実施例1と同様に、導電膜12の除去及び洗浄を行った。

【0046】実施例2のように、本発明では金属パターン形成後にレジストパターンを溶解除去してもよい。 【0047】(実施例3)図8と図9は本発明の実施例3に係るパターン形成の工程を示す図である。

【0048】 (イ) まず、シリコンウェーハ10上に被加工膜として、LPCVD法を用いて膜厚900nmのシリコン酸化 ($S10_2$) 膜11を形成した。

【0049】次に、ジリコン酸化膜11上に、平均重量分子量12,000のポリフェニルメチルシラン10gをアニソール90gに溶解して得た溶液をスピンコーティング法を用いて塗布した。そして、図8(a)に示すように、ホットブレートを用いて160℃で60秒間のベーキング処理を行って膜厚100nmの下層膜61を形成した。

【0050】(ロ)次いで、塩化パラジウム (PdC 1) 12.5gをエタノール87.5gに溶解して得たパラジウム溶液を下層膜61上に液盛りし水洗いして、図8(b)に示すように、下層膜61上にパラジウム粒子62を堆積させた。パラジウム粒子62の付着によって下層膜61を導体化することができ、導電膜63を形成することができる。塩化パラジウムはポリシランにより還元され、下層膜にパラジウムとなって堆積する。

【0051】 (ハ) 次に、図8 (c) に示すように、実施例1と同様にしてパラジウム粒子62の上にレジスト膜13を形成した。

【0052】(二)加速電圧50keVの可変成形型電子ビーム描画装置を用いてパターン露光を行った。そして、図8(d)に示すように、実施例1と同様にしてポストエクスポージャーベーキング、現像処理を行い直径120mmのビュードはのいぶストルな

た。

【0053】 (ホ) 次に、図6に示すようにメッキ槽1 7のメッキ液19の中にウェーハ10と銅 (Cu) 製の 板18を設置し、実施例1と同様にメッキ処理を行っ た。図9 (a) に示すように、レジストパターン14に 被覆されていないバラジウム粒子62上にのみ銅が堆積 して膜厚200nmの銅パターン25を形成することが できた。実施例3でもレジストパターン14間に銅パタ ーン25を埋め込んでいるので、レジストパターン14 のネガバターンとの寸法と銅パターン25の寸法は一致 10 ピロールなどの導電性有機化合物が使用できる。導電性 し、加工変換差を完全になくすことができる。

【0054】(へ)次に、図9(b)に示すように、実 施例2と同様にレジストパターン14を加熱分解と現像 処理を行いレジストパターン14を除去した。

【0055】(ト)図9(c)に示すように、実施例1 と同様のドライエッチング条件でパラジウム粒子62、 下層膜62、シリコン酸化膜11を順次一括してエッチ ングした。加工形状のテーパ角を調べたところ、98° であり、また、シリコン酸化膜11底部のホールの直径 は132 nmであった。このように、実施例1と同様に 20 レジストパターン14の寸法に対して忠実に被加工膜で あるシリコン酸化膜11を加工することができた。

【0.0.56】 (チ) 最後に、剥離工程として、図9

(d) に示すように、フッ酸で銅パターン25を溶解除 去し、材料ガスに酸素 (02、100sccm) と四弗 化炭素 (CF4、100sccm) を使用し、圧力3. 3 Pa、ウェーハ温度 2 5 ℃、励起電力 1. 3 W / c m 2の条件でドライエッチングを行い下層膜 6 1 を除去し た。続いて、アルゴンガスをウェーハ基板10上に吹き かけて付着するパラジウム粒子を除去した。

【0057】 (第2の実施の形態) 第1の実施の形態で は、電解メッキで金属をレジストパターン間に堆積させ ることで金属パターンが形成でき、この金属パターンは エッチングマスクとして優れた特性を有する事を説明し た。第2の実施の形態では、無電解メッキで金属パター ンを形成することにより、優れたエッチングマスクとし ての特性を有する金属パターンが得られることを説明す る。

【0058】図10と11は本発明の第2の実施の形態 に係るパターン形成の工程を示す図である。

【0059】(イ)図10(a)に示すように、まず、 被加工膜1上に下層膜6を形成する。被加工膜1として は、例えばブランクマスク材、シリコン基板、シリコン 基板上に成膜がなされた配線材料、電極材料、絶縁膜等 が挙げられる。下層膜6は導電膜であることが好ましい が、これに限らず、導電性のない膜であってもよい。下 層膜6を導電性のない膜とした場合は、無電解メッキの 工程の前までに下層膜の少なくとも金属を析出させたい 部分に導体化処理を行えばよい。なお、被加工膜1が導 電性を有する場合は、下層膜6の形成と、導体化処理が 50 省略できる。また、被加工膜1が導電性を持たなくても 無電解メッキの工程の前までに被加工膜1の少なくとも 金属を析出させたい部分に導体化処理を行えればよく、 この場合下層膜1の形成が省略できる。

【0060】下層膜6が導電性を有する場合の下層膜6 のシート抵抗は 1×10^{1} Ω / 口以下であることが好 ましく、これ以上になるとメッキ液から金属が析出しに くくなってしまう。この特性を示す下層膜6には、例え ば、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニレン、 を持たない下層膜6にはポリシランが使用できる。下層 膜6の成膜方法は特に限定されることはないが、湿式方 法で塗布することが好ましく、これらの導電性有機化合 物を有機溶媒に溶解して調整した薬液をスピンコーティ ング法を用いてウェハー上に塗布した後、ホットプレー トでベーキングすることによって得ることができる。

【0061】さらに、下層膜6あるいは被加工膜1が導 電性を持たない場合の導体化処理としては、パラジウ ム、アルミニウム、タングステン等の金属を粒子や膜の 状態で下層膜6等の上に堆積させシード層を形成すれば よい。堆積方法としては、スパッタリング法、イオンプ レーティング法、金属溶液を下層膜等の上に液盛るよう な無電解メッキ法等が使用できる。

【0062】また、下層膜6をパターン露光の際に反射 防止膜として作用させるために、露光波長における複数 屈拆率 (n, k) は1.0 < n < 3.0、0.1 < k < 1.0の範囲にあることが好ましい。下層膜6の膜厚は 5~1000nmの範囲が好ましく、その理由は5nm 以下では塗布性が劣化し、1000nmでは下層膜6の 加工が困難になるためである。

【0063】(ロ)次に、図10(b)に示すように、 下層膜6上にレジスト溶液をスピンコーティング法によ り塗布してレジスト膜4を形成する。このレジスト塗布 の工程は第1の実施の形態と同様に行えばよい。下層膜 が導電性を持たない場合には、このレジスト塗布の工程 の前に、上述の導体化処理を行ってもよい。

【0064】(ハ) そして、図10(c) に示すよう に、エネルギービームをレジストに対して照射してパタ ーン露光を行い、有機溶媒を用いて現像処理を施すこと でレジストパターンを形成する。下層膜6が導電性を持 たない場合には、この現像処理の工程の後に、上述の導 体化処理を行ってもよい。ただし、この場合は、下層膜 6のみが導体化されレジスト表面は導体化しない条件で 処理を行う必要がある。

【0065】(二)次に、図10(d)に示すように、 無電解メッキ処理を行い下層膜6のレジストパターン4 に被覆されていない領域に選択的に金属を堆積させ、金 属パターン7を得る。レジストパターン4に被覆されて いない領域では、メッキ溶液と導電性を有する下層膜6 が接しているため、電子が移動しやすくメッキ液中の金